

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 19 日 (19.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/51991 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/027, 市北袋町2-336 Saitama (JP). 森 哲 (MORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽 203 Tokyo (JP). 小柳敬夫 (KOYANAGI, Hiroo) [JP/JP]; 〒175-0092 東京都板橋区赤塚3-31-9 Tokyo (JP). 横島 実 (YOKOSHIMA, Minoru) [JP/JP]; 〒302-0015 茨城県取手市井野台4-6-32 Ibaraki (JP). 尾崎 徹 (OZAKI, Toru) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 3-8 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00024
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 5 日 (05.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-3681 2000 年 1 月 12 日 (12.01.2000) JP
特願2000-264783 2000 年 9 月 1 日 (01.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目 11 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松尾雄一郎 (MATSUO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県大宮
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM, AND ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、その硬化物及びその物品

(57) Abstract: A resin composition suitable for use as an etching resist and cover lay for FPCs; a photosensitive resin composition comprising the composition; a film comprising a support and superposed thereon a layer of the photosensitive resin composition; a cured object obtained by curing the resin composition; and an article, e.g., a printed circuit board, having a layer of the cured object. The resin composition comprises (A) an oligomer obtained by reacting (a) an epoxy resin having two epoxy groups per molecule with (b) a monocarboxylic acid having one unsaturated double bond and one carboxyl group per molecule to obtain (c) a polyunsaturated polyol compound and reacting the compound (c) with (d) a diamine compound and (e) a polybasic acid anhydride having at least two acid anhydride groups per molecule. The film, having a layer of a photosensitive resin composition comprising the resin, can be developed with a dilute alkali solution, has satisfactory workability, and gives a cured film excellent in flexibility and soldering heat resistance.

[続葉有]

WO 01/51991 A1



(57) 要約:

本発明はFPC用エッチングレジストやカバーレイ用に適する樹脂組成物及びそれを用いた感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を支持体上に積層したフィルム、その硬化物及び硬化物の層を有するプリント配線板等の物品に関するもので、該樹脂組成物は1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (a) と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシ基を1個ずつ有するモノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物 (c) とジアミン化合物 (d) と1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する多塩基酸無水物 (e) とを反応させることにより得られるオリゴマー (A) を含有するもので、該樹脂を用いた感光樹脂組成物を積層したフィルムは、希アルカリ溶液で現像ができ、作業性が良好で、かつ硬化したフィルムは可撓性及びはんだ耐熱性に優れるものである。

明細書

樹脂組成物、その硬化物及びその物品

技術分野

本発明は樹脂組成物、特にフレキシブルプリント配線板等の製造に使用できるエッチングレジスト又は保護膜（カバーレイ）形成用に好適な感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムに関する。

背景技術

従来、プリント配線板の製造には、液状またはフィルム状の感光性樹脂組成物が用いられている。例えば、銅張積層板の銅箔をエッチングするレジストとして、配線の形成されたプリント配線板には、はんだ付け位置の限定及び配線の保護等に用いられている。プリント配線板には、カメラ等の小型機器に折り曲げて組み込めることが可能なフィルム状のものがあり、これはフレキシブルプリントサーキットボード（FPC）と呼ばれている。このFPCにも、はんだ付け位置の限定及び配線の保護のためにレジストが必要であり、それはカバーレイ又はカバーコートと呼ばれている。カバーレイは、接着剤層を有するポリイミドやポリエステルを所定の型に打ち抜いた後、FPC上に熱圧着等で形成され、また、カバーコートは、熱硬化や光硬化性のインクを印刷、硬化させて形成される。

FPCのはんだ付け位置の限定及び配線の保護の目的に用いられるこれらのレジストには、可撓性が特に重要な特性となり、そのため可撓性に優れるポリイミドカバーレイが多く用いられている。しかし、このカバーレイは、型抜きのため高価な金型が必要であり、また、型抜きフィルムの人手による張り合わせ、接着剤のはみ出し等のため、歩留まりが低く製造コストが高くなり、FPCの市場拡大の障害となっており、更に、近年の高密度化に高密度化に対応することが困難となっている。

そこで、写真現像法（イメージ露光に続く現象により画像を形成する方法）で、寸法精度、解像性に優れた高精度、高信頼性のカバーレイを形成する感光性樹脂組成物、特に感光性フィルムの出現が望まれてきた。この目的のために、ソルダマスク形成用感光性樹脂組成物を用いることが試みられた。例えば、アクリル系ポリマー及び光重合性モノマーを主成分とする感光性樹脂組成物（特開昭53-56018号公報、特開昭54-1018号公報等）耐熱性の良好な感光性樹脂組成物として、主鎖にカルコン基を有する感光性エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化材を主成分とする組成物（特開昭54-82073号公報、特開昭58-62636号公報等）、エポキシ基を含有するノボラック型エポキシアクリレート及び光重合開始剤を主成分とする組成物（特開昭61-272号公報等）、安全性及び経済性に優れたアルカリ水溶液で現像可能なソルダマスク形成用感光性樹脂組成物としては、カルボキシル基含有ポリマー、単量体、光重合開始剤及び熱硬化性樹脂を主成分とする組成物（特開昭48-73148号公報、特開昭57-178237号公報、特開昭58-42040号公報、特開昭59-151152号公報等）などが挙げられるが、いずれも可撓性等が不十分であった。

本発明は、前記した従来の技術の欠点を解消し、作業性が良好で、可撓性、はんだ耐熱性等に優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供するものである。

発明の開示

本発明は、

1. 1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1個ずつ有するモノカルボン酸（b）とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物（c）とジアミン化合物（d）と1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する多塩基酸無水物（e）とを反応させることにより得られるオリゴマー（A）を含有する樹脂組成物、
2. （d）成分又は（e）成分、或いは両方の成分の分子中に硫黄原子を含有する化合物からな請求の範囲第1項に記載のオリゴマー（A）を含有する樹脂

組成物、

3. ジアミン化合物 (d) と 1 分子中に酸無水物基を 2 つ有する多塩基酸無水物 (e) とを反応させ、末端酸無水物ポリアミドブレポリマー (h) を合成し、その後、ポリ不飽和ポリオール化合物 (c) を反応させることにより得られるオリゴマー (A) を含有する上記第 1 項又は第 2 項に記載の樹脂組成物、

4. 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (f) と 1 分子中に不飽和 2 重結合とカルボキシル基を 1 個ずつ有するモノカルボン酸 (E - b) と多塩基酸無水物 (g) との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (E) を含有する上記第 1 項～第 3 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

5. 上記第 1 項～第 3 項のいずれか 1 項に記載のオリゴマー (A)、希釈剤 (B)、光重合開始剤 (C) を含有する樹脂組成物、

6. 熱硬化成分 (D) を含有する上記第 1 項～第 3 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

7. オリゴマー (A) の酸価が $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ である上記第 1 項～第 5 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

8. 支持体フィルム上に上記第 1 項～第 7 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム、

9. プリント配線基板のレジスト用である上記第 1 項～第 8 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

10. 上記第 1 項～第 7 項又は 9 項のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物又は上記第 8 項に記載の感光性フィルムの硬化物、

11. 上記第 10 項に記載の硬化物の層を有する物品、

12. プリント配線板である特許上記第 11 項に記載の物品、

13. 1 分子中に 2 つのエポキシ基を有し、かつその分子量が $170 \sim 542$ の範囲にあるエポキシ樹脂 (a)、炭素数 $3 \sim 5$ の不飽和脂肪族モノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物 (c) と分子量 $60 \sim 563$ の範囲にあるジアミン化合物 (d)、炭素数 $6 \sim 10$ の芳香族テトラカルボン酸無水物又は隣接位置に 2 個のカルボキシル基を有するフェニル基 2 個が直接若しくは分子量 $14 \sim 144$ の範囲にある架橋基を介して結合し

たテトラカルボン酸無水物（e）とを反応させて得られるオリゴマー（A）を 15～100重量%、希釈剤0～85重量%及びその他添加剤0～10重量%含有する樹脂組成物、
に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられるオリゴマー（A）は、1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つづつ有するモノカルボン酸（以下エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸という）（b）とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物（c）とジアミン化合物（d）と1分子中に酸無水物基を2つ有する多塩基酸無水物（e）とを反応させて得ることができる。

具体的には、第1の反応で、エポキシ樹脂（a）のエポキシ基とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸（b）のカルボキシル基との付加反応により水酸基が形成され、ポリ不飽和ポリオール化合物（c）成分を得る。次いで、

（c）の水酸基及び（d）のアミノ基が1分子中に酸無水物基を2つ有する多塩基酸無水物（e）とエステル化反応及びアミド化反応する。

1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）としては、例えばジグリシジルエーテル化合物、ジグリシジルエステル化合物、ジグリシジルアミン化合物等が挙げられる。これらのジグリシジル化合物は特に制限はないが、通常分子量170～542程度の範囲にあるものが好ましい。

ジグリシジルエーテル化合物は、ポリオール化合物とエピクロルヒドリンを、前者の水酸基1当量に対し後者を1当量以上加え反応させる公知の方法により得られる。ポリオール化合物としては、例えばヒドロキシ基を2～3個有するポリフェノール、ヒドロキシ基を有するフェニル基2個が架橋基を介して若しくは介さずして結合したビスフェノール化合物、該ビスフェノール化合物の水添化合物、炭素数1～10の脂肪族ジオールなどが挙げられ。具体的なポリオール化合物としては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、

レゾルシノール、ビフェノール、テトラメチルビフェノール等のテトラアルキルビフェノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールA、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ヘキサジメタノール、ダイマー酸ジオール等があげられる。

ジグリシジルエステル化合物は、ポリカルボキシル化合物とエピクロルヒドリンを、前者のカルボキシル基1当量に対し後者1当量以上加え反応させる公知の方法により得られる。

該ジグリシジルエステル化合物の為のポリカルボキシル化合物としては、例えば置換基としてカルボキシル基を2以上有する6員環化合物又はカルボキシル基を2以上有する炭素数1～3の脂肪族炭化水素化合物等が挙げられる。該6員環化合物は芳香族環又は飽和若しくは不飽和脂肪族環何れでも良く、また、環上に低級アルキル基等の置換基を有していても良い。

具体的に該ポリカルボキシル化合物としては、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、こはく酸、マレイン酸等があげられる。また、ジグリシジルアミン化合物は、アミノ化合物とエピクロルヒドリンを、前者アミノ基1当量に対し後者1当量以上加え反応させることにより得られる。アミノ化合物としては、例えばアニリン、オートルイジン等が挙げられる。

次に、前記エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸(b)としては、例えば炭素数3～5のエチレン性不飽和脂肪族カルボン酸、又は飽和若しくは不飽和二塩基酸とエチレン性不飽和基含有モノグリシジル化合物若しくはエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。該炭素数3～5のエチレン性不飽和脂肪族カルボン酸はフェニル基若しくはフリル基等の置換基で置換されていてもよい。エチレン性不飽和基含有モノグリシジル化合物若しくはエチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物としては例えば、モノグリシジル

(メタ) アクリレート誘導体類若しくは分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート誘導体が挙げられる。

該モノカルボン酸 (b) の具体例としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸等のアクリル酸類、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、又は飽和若しくは不飽和二塩基酸とモノグリシジル (メタ) アクリレート若しくはヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとの等モル反応物である半エステル類等があげられる。これらの中でこの尾ましいものは炭素数 3~5 のエチレン性不飽和脂肪族カルボン酸であり、特に好ましいものは、(メタ) アクリル酸である。これらのエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸 (b) は単独または混合して用いることができる。

なお、本明細書において (メタ) アクリル酸はアクリル酸若しくはメタクリル酸を意味する。

半エステル類製造に使用する飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては、例えば置換基として隣接する位置にカルボキシル基を 2 個有する 6 員環化合物の酸無水物又は炭素数 2~5 の脂肪族ジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。6 員環としてはベンゼン環、飽和若しくは不飽和脂環式 6 員環を挙げることができる。

具体的には、エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物との半エステル類製造に適する飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。

また、エチレン性不飽和基含有ヒドロキシ化合物としては 1 分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート誘導体類が好ましく、例えばヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン

ジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート等があげられる。

また、エチレン性不飽和基含有モノグリシジル化合物との半エステル類製造に使用する飽和または不飽和二塩基酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等があげられ、モノグリシジル（メタ）アクリレート誘導体類としては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート等があげられる。

本発明で用いられるポリ不飽和ポリオール化合物（c）を得るために、上記のエポキシ樹脂（a）のエポキシ基の1当量に対して、上記のエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸（b）を約0.8～1.3モルとなる比で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約0.9～1.1モルとなる比で反応させる。

反応時に、希釈剤を使用するのが好ましい。希釈剤として、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテートなどのエステル類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトンなどのラクトン類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘキサノンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルピトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の反応性単量体類などが挙げられる。

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルア

ンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等があげられる。該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは0.1～10重量%である。反応中の重合を防止するために、重合防止剤を使用するのが好ましい。重合防止剤としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01～1重量%である。反応温度は、好ましくは60～150℃である。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

ジアミン化合物(d)としては特に制限はなく、分子量60～563の範囲内のものが好ましい。ジアミン化合物(d)としては例えば2個のアミノ基を直接若しくは架橋基を介して有する炭素数1～13の脂肪族若しくは芳香族炭化水素化合物、直接若しくは架橋基を介して1個のアミノ基を有するフェニル基2個が直接若しくは架橋基を介して結合したジフェニル化合物、2個のアミノ置換基を有するポリシロキサン類などが挙げられる。

アミノ基の架橋基としては特に制限はなく、後記フェニル基の架橋基の箇所で例示するものも使用できるが、 $-C_6H_4-O-$ (式中 $-C_6H_4-$ はフェニル基を示す) が好ましい。

2個のフェニル基を結合する架橋基としては炭素数1～6のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_6H_4-CO-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-CONH-C_6H_4-$ 、 $-NH-$ などが挙げられる。

上記のアミノジアミン化合物(d)は、アミノ基若しくはアミノ基を有する架橋基以外の置換基、例えばハロゲン原子などを置換基として有しても良い。

ジアミン化合物(d)の好ましいものの1つとして、硫黄原子を含有するジアミン化合物(d-1)、通常硫黄原子を含む架橋基を有する化合物が挙げられ、具体的には3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジ(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホ

ン、4, 4'-ジ- (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ- (3-アミノフェノキシ) ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ- (4-アミノフェノキシ) ジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

上記の硫黄原子を含有するジアミン化合物 (d-1) 以外の好ましいジアミン化合物、即ち硫黄原子を含有しないジアミン化合物 (d-2) としては、例えば2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ベンゾフェノン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ベンズアニリド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ベンズアニリド、9, 9-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] フルオレン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノポリシロキサン、ATBN 1300×16 (宇部興産 (株) 製)、ジェファーマインD-230 (以下、サンテクノケミカル (株) 製)、D-400、D-2000、D-4000、ED-600、ED-900、ED-2001、EDR-148等が挙げられる。

上記のジアミン化合物 (d) は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (e) としては、テトラカルボン酸無水物が望ましく、炭素数6~10の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、炭素数4~10の脂肪族テトラカルボン酸の二無水物、隣

接する1にカルボキシル基を2個有するフェニル基2個が直接若しくは分子量144～1444の範囲内にある架橋基を介して結合したテトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。ここにおける架橋基としては前記ジアミン化合物

(d)の項で述べた架橋基が使用できるが、好ましいものとしては、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ （炭素数1～4のアルキレン基） $-O-CO-$ などが挙げられる。

具体的には例えば無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物などのジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

次に、上記で得られたポリ不飽和ポリオール化合物(c)及びジアミン化合物(d)と1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する化合物(e)を反応させてオリゴマー(A)を製造するには、これらを同時に反応させる方法と、

(d)と(e)を反応させて末端酸無水物ポリアミドプレポリマー(h)を合成した後(c)を反応させる方法がある。

同時に反応させる方法としては、前記ポリ不飽和ポリオール化合物(c)の水酸基とジアミン化合物(d)のアミノ基の合計当量を1当量とした場合、1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(e)を0.1～0.9当量（酸無水物当量として）反応させるのが好ましい。反応温度は0～150℃、反応時間は、1～10時間が好ましく、トリエチルアミン等の触媒を0.1～10%添加してもよい。

末端酸無水物ポリアミドプレポリマー(h)を合成後ポリ不飽和ポリオール化合物(c)を反応させる方法としては、まず、ジアミン化合物(d)と分子中に少なくとも2個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物(e)を反応させて、末端酸無水物ポリアミドプレポリマー(h)を調製し、次いでポリ不飽和ポリオール化合物(c)を反応させる。

末端酸無水物ポリアミドプレポリマー (h) は、ジアミン化合物 (d) のアミノ基 1 当量に対して、分子中に少なくとも 2 個の酸無水物基を有する多塩基酸無水物 (e) の 1.05 ~ 2.05 当量 (酸無水物当量として) 反応させるのが好ましい。このアミド化反応の反応温度は通常 0 ~ 80℃、反応時間は 1 ~ 10 時間が好ましい。

次いで、末端酸無水物ポリアミドプレポリマー (h) にポリ不飽和ポリオール化合物 (c) を反応させオリゴマー (A) を得る。ポリ不飽和ポリオール化合物 (c) の水酸基 1 当量に対して、末端酸無水物ポリアミドプレポリマー

(h) の酸無水物基 0.05 ~ 0.95 当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは 0.1 ~ 0.8 当量である。反応温度は、通常、常温 ~ 100℃で、好ましくは 50 ~ 90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐため、通常、50 ~ 2000 ppm のハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンゾキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基と酸無水物基の反応は無触媒で進行するが、触媒として例えばトリエチルアミン、トリフェニルホスフィン等の塩基性化合物を添加しても良い。

なお、この反応時に希釈剤を加えてもよい。希釈剤として、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテートなどのエステル類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-カプロラクトンなどのラクトン類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘキサノンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等の有機溶剤類又は、カルピトール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ

(メタ) アクリレート等の反応性単量体類などが挙げられる。

本発明の樹脂組成物に含まれるオリゴマー (A) の量は、組成物中 10～100 重量%が好ましく、特に 15～100 重量%が好ましいが、通常 35～80 重量%程度である。本発明の樹脂組成物において、オリゴマー (A) 以外の成分として、希釈剤及びその他の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、重合禁止剤及び触媒等が挙げられる。それらの含量は希釈剤 90～0 重量%、好ましくは 85～0 重量%、通常は 60～15 重量%、その他の添加剤 0～11 重量%程度で、通常 0.1～5 重量%ある。

本発明の樹脂組成物の用途は特に限定されないが、通常光重合開始剤を配合することにより、感光性の本発明の樹脂組成物とすることが出来る。

本発明における感光性の樹脂組成物 (以下単に感光性樹脂組成物という) は通常オリゴマー (A)、希釈剤 (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有するものであり、更に熱硬化成分 (D) を含有してもよい。

希釈剤 (B) は前記オリゴマー (A) を含む樹脂組成物中に含有される希釈剤 (オリゴマー (A) の合成に使用した希釈剤) をそのまま使用できるが、必要に応じて更に追加して使用する。(B) 成分は通常オリゴマー (A) の合成に使用される希釈剤である。念のため再度より詳しく記載すれば、具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、カルピトール (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有 (メタ) アクリレート (例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート等) と多カルボン酸化合物の酸無水物 (例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等) の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アク

リレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセノポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート（例えば、日本化薬（株）製、KAYARAD HX-220、HX-620、等）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンの反応物のポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物（例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジエステルの、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル、等）と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート、等の反応性希釈剤（B-1）、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -ヘプタラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサン、1, 2-ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、

ジエチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤類（B-2）等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

感光性の本発明の樹脂組成物では、光重合開始剤（C）を使用する。光重合開始剤としては、光重合開始剤として使用しうるものであれば特に制限なく使用可能である。例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド等のホスフィンオキシサイド類等が挙げられる。

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物では、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（E）を使用しても良い。不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（E）は、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸化合物（E-b）と多塩基酸無水物（g）との反応生成物である。

不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（E）の製造に使用される、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）、エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸化合物（E-b）としては、基本的にはオリゴマー（A）の製造の箇所で1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂（a）、1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1個ずつ有するモノカルボン酸（b）として記載したものが使用されるが、オリゴマー（A）とは独立に、同じであってもまた異なってもよい。

具体的に、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）の例を挙げれば、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル類；3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3，4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノフェニルメタン等のグリシジリアミン類；トリグリシジリイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂類；エピコートシリーズ（エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ（株）製）、エピクロンシリーズ（エピクロンN-3050、N-7050：大日本インキ化学工業（株）製）、DERシリーズ（DER-642U、DER-673MF：ダウケミカル（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂やYDFシリーズ（YDF-2004、

2007：東都化成（株）製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下で行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。上限は特にないが、通常アルコール性水酸基1当量に対して1.5当量程度までが好ましい。

反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量、原料エポキシ化合物のエポキシ化したいアルコール性水酸基1当量に対してはほぼ1当量使用すればよい。原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合は、過剰に使用しても構わないが、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にあるので通常2当量以下が好ましい。

反応温度は、30～100℃が好ましい。反応温度が30℃未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100℃を超えると副反応が多く起こり好ましくない。反応終了後、過剰エピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

前記エポキシ樹脂（f）と前記エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸（E-b）とを反応させ、エポキシカルボキシレート（ポリ不飽和ポリオール化合物）例えばエポキシ（メタ）アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して、（E-b）成分の総量のカルボキシル基の0.3～1.2当量反応させるのが好ましく、更には0.9～1.05当量が好ましい。また、反応時又は反応終了後に前記希釈剤（B）の1種又は2種以上を使用す

ることができる。

更に、反応を促進させるために触媒を使用することができる。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチルビン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.1～10重量%、更には0.3～5重量%が好ましい。

反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えばメトキノ、ヒドロキノ、メチルヒドロキノ、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、更には0.05～0.5重量%が好ましい。反応温度は、60～150℃、更には80～120℃が好ましい。また、反応時間は5～60時間が好ましい。

次いで、多塩基酸無水物（g）を反応させる。多塩基酸無水物（g）としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、2塩基酸の無水物が好ましい。その使用量は、前記エポキシ（メタ）アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり多塩基酸無水物（g）を0.05～1.00当量反応させるのが好ましい。反応温度は、60～150℃、更には80～100℃が好ましい。

本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分（D）を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分（D）としては、オリゴマー（A）及び不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（E）を熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物、ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合

物などを挙げることができる。

エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50℃以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合性皮膜を形成することができ好ましい。

メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

オキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-フェニル-2-オキサゾリン、2, 4-ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物としては、例えばフェノール性水酸基を有する化合物の水酸基1当量と1級アミンのアミノ基約1当量との混合物を70℃以上に加熱したホルムアルデヒド1～5モル中に添加して、70～110℃、好ましくは90～100℃で20～120分反応させ、その後120

℃以下の温度で減圧乾燥することにより合成することができる。フェノール性水酸基を有する化合物のフェノール性水酸基のすべてが1級アミンとホルムアルデヒドと反応し、ジヒドロベンゾオキサジン環を形成するようにしたものが好ましい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、特に制限はなく、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピフェノール、トリスフェノール、テトラフェノール等の化合物、フェノール樹脂等を挙げることができる。このフェノール樹脂としては、フェノール若しくはキシレノール、*t*-ブチルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール等の1価のフェノール化合物、レゾルシノール、ビスフェノールA等の多価フェノール化合物等のフェノール化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られるノボラック樹脂若しくはレゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、メラミンフェノール樹脂、ポリブタジエン変性フェノール樹脂等がある。1級アミンとしては、特に制限はなく、メチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、置換アニリン等が挙げられる。ホルムアルデヒドは、ホルマリン、ポリホルムアルデヒドの形態で使用しても良い。

ジヒドロベンゾオキサジン環含有化合物は、公知の方法（例えば、独国公開特許2217099号、H. Ishida, J. Polym. Sci., Part A32, 1121 (1994) 等）により得られる。

これらの熱硬化成分(D)の中でも特に(A)成分及び(E)成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

また、上記熱硬化成分(D)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2,4-ジアミノトリアジン、2,4-

ジアミノ-6-トリルトリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

本発明では、更に必要に応じて各種の添加剤等を添加することができる。各種の添加剤としては、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤、染料、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等である。

本発明の感光性樹脂組成物において、各成分の使用割合は、(A)成分20～96重量%、(B)成分3～50重量%、(C)成分1～30重量%、更には(A)成分30～80重量%、(B)成分5～50重量%、(C)成分2～20重量%が好ましい。(E)成分を使用する場合は、前記(A)成分使用割合の内0～80重量%、更には10～50重量%を(E)成分に置き換えるのが好ましい。また、(D)成分を使用する場合は、(A)成分又は(A)成分及び(E)成分中のカルボキシル基1個当り、該熱硬化成分(D)の官能基が0.2～3.0当量となる割合が好ましい。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から1.0～1.5当量となる割合が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分及び各種添加剤等を溶解、混合、混練することにより調製し、製造することができる。

また本発明の感光性フィルムは該感光性樹脂組成物をフィルム状に成形する

ことにより得ることができる。例えば、本発明の感光性フィルムは、支持体フィルム上に、本発明の感光性樹脂組成物の層を積層することにより製造することができる。支持体としては、重合体フィルム、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが挙げられ、中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これら重合体フィルムは、後に感光層から除去しなくてはならないため、除去不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であってはならない。また、これら重合体フィルムの厚さは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。これらの重合体フィルムは、一つの感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層することができる。

次いで、調製された感光性樹脂組成物を、前記支持フィルムの重合体フィルム上に、均一に塗布した後、加熱及び／又は熱風吹き付けにより溶剤を除去し、乾燥皮膜とすることができる。乾燥皮膜の厚さは、特に制限はなく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

このようにして得られた感光層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性フィルムは、そのまま又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻き取って貯蔵することができる。

本発明の感光性樹脂組成物及び感光性フィルムは、特にフレキシブルプリント配線基板用のエッチングレジストやソルダーレジスト等のレジストとして有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により $5 \sim 160 \mu\text{m}$ の膜厚で本発明の樹脂組成物を塗布し、塗膜を $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルムなどの露光パターンを形成したフォト

マスクを塗膜に直接接触させ（または接触させない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピングなどにより現像する。その後必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理をすることにより、可とう性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素類及び石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤類、水、アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

本発明の感光性フィルムを用いて、フォトレジスト画像を製造する方法としては、前記保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層することができる。この時、減圧下で積層することが好ましい。積層される表面としては、特に制限はなく、エッチング等により配線の形成されるFPCであることが好ましい。感光層の加熱温度としては、特に制限はなく、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。また、圧着圧力としては、特に制限はなく、減圧下で行われることが好ましい。

このようにして積層が完了した感光層は、ネガフィルムなどの露光パターンを形成したフォトマスクをフィルムに直接接触させ（または接触させない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を $10 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の強さで照射する。この時、感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光することができるが、不透明の場合には、除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

次いで、露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、前記現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング等の公知方法により未露光部を除去して現像することができる。その後必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理をすることにより、可とう性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

実施例

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明が実施例の範囲に限定されるものではない。尚、文中の「部」および「%」は特に断らない限りは、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。また表1及び2中の数値はいずれも重量部を示す。

合成例1（ポリ不飽和ポリオール化合物（c）の合成1）

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（品名：YDF-8170C、東都化成（株）製）500g、アクリ

ル酸 224.2 g、トリフェニルフォスフィン 3.62 g、メトキシフェノール 0.72 g を仕込み、60℃に昇温、溶解した後、98℃で24時間反応し、酸価 0.3 mg KOH/g のポリ不飽和ポリオール (c-1) を得た。

合成例 2 (ポリ不飽和ポリオール化合物 (c) の合成 2)

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂の混合物 (品名: ZX-1059、東都化成 (株) 製) 168.2 g、アクリル酸 72.06 g、トリフェニルフォスフィン 1.2 g、メトキシフェノール 0.24 g を仕込み、60℃に昇温、溶解した後、98℃で24時間反応し、酸価 0.3 mg KOH/g のポリ不飽和ポリオール (c-2) を得た。

合成例 3 (末端酸無水物ポリアミドプレポリマー (h) の合成)

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル 200.2 g、無水ピロメリット酸 (品名: PMDA、三菱ガス化学 (株) 製) 436 g、 γ -ブチロラクトン 636.2 g を仕込み、40℃で約5時間反応し、固形分酸価 519.6 mg KOH/g、固形分 50% の末端酸無水物ポリアミドプレポリマー (h-1) を得た。

合成例 4 (オリゴマー (A) の合成 1)

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、合成例 1 で得られた (c-1) 456.5 g、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル 50 g、無水ピロメリット酸 (品名: PMDA、三菱ガス化学 (株) 製) 109 g、 γ -ブチロラクトン 410 g を仕込み、40℃で5時間、更に98℃に昇温して24時間反応し、固形分酸価 89.5 mg KOH/g、固形分 60% のオリゴマー (A-1) を得た。

合成例 5 (オリゴマー (A) の合成 2)

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、合成例 2 で得られた (c

-2) 470.6 g、3, 4'-ジアミノフェニルエーテル50 g、無水ピロメリット酸（品名：PMDA、三菱ガス化学（株）製）109 g、 γ -ブチロラクトン420.3 gを仕込み、40℃で5時間、更に98℃に昇温して24時間反応し、固形分酸価87.5 mg KOH/g、固形分60%のオリゴマー（A-2）を得た。

合成例6（オリゴマー（A）の合成3）

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、合成例2で得られた（c-2）470.6 gと合成例3で得られた（h-1）763.4 g γ -ブチロラクトン186.5を仕込み、60℃に昇温、溶解した後、98℃で24時間反応し、固形分酸価116.4 mg KOH/g、固形分60%のオリゴマー（A-3）を得た。

合成例7（オリゴマー（A）の合成4）

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物（品名：リカシッドDSDA、新日本理化（株）製、酸価：627 mg KOH/g）716 g、 γ -ブチロラクトン477.3 gを仕込み、溶解させた後、室温中で3, 3'-ジアミノフェニルスルホン（品名：DAS、小西化学工業（株）製）248.2 gを γ -ブチロラクトン165.5 gに溶解した溶液を徐々に滴下した。滴下後、40℃、5時間反応させ、固形分酸価349.1 mg KOH/gのポリアミドプレポリマー（h）を得た。その後、合成例1で得られたポリ不飽和ポリオール化合物（c-1）961 g、 γ -ブチロラクトン640.7 gを仕込み、90℃で10時間反応し、固形分酸価116.6 mg KOH/g、固形分60%のオリゴマー（A-4）を得た。

合成例8（不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂（D）の合成）

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量310 g/eq、軟化点69℃）310 g、カルビト

ールアセテート 251 g を仕込み 90℃ に加熱攪拌し溶解した。得られた溶液を 60℃ まで冷却し、アクリル酸 60 g、ダイマー酸 97 g、メチルヒドロキノン 0.8 g、トリフェニルホスフィン 2.5 g を加え、80℃ で加熱溶解し、98℃ で 35 時間反応させ、固形分酸価が 0.3 mg KOH/g、固形分 65% のエポキシアクリレートを得た。次いで、このエポキシアクリレート 718.5 g、無水コハク酸 100 g、カルビトールアセテート 54 g を仕込み、90℃ で 6 時間反応し、固形分酸価が 99 mg KOH/g、固形分 65% の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (D-1) を得た。

実施例 1～3、比較例 1～2

表 1 に示す配合組成 (数値は重量部である) に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混練し調製した。これをスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて 20～30 μm の厚さになるようにパターン形成されている銅張ポリイミドフィルム基板 (銅厚/12 μm・ポリイミドフィルム厚/25 μm) に全面塗布し塗膜を 80℃ の熱風乾燥器で 30 分乾燥させた。次いで、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置 (株) オーク製作所、型式 HMW-680GW) を用いて、紫外線を照射した (露光量 500 mJ/cm²)。次に 1% の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、2.0 kg/cm² のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。得られたものについて、後述のとおり現像性および光感度の評価を行った。その後、150℃ の熱風乾燥器で 40 分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について、後述のとおり密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐屈性、耐折性の試験を行なった。それらの結果を表 1 に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

(現像性)

下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた

△・・・現像時、わずかに残渣のあるもの

× 現像時、現像されない部分がある

(光感度)

乾燥後の塗膜に、ステップタブレット 21 段 (ストファーク社製) を密着させ積算光量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射露光した。次に 1 % の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 $2.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認した。

○ 9 段以上

△ 6 ~ 8 段

× 5 段以下

(密着性)

J I S K 5 4 0 0 に準じて、試験片に 1 mm のごばん目を 100 ケ作りセロテープによりピーリング試験を行い、ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○ 100 / 100 で剥れのしないもの

△ 50 / 100 ~ 99 / 100

× 0 / 100 ~ 49 / 100

(鉛筆硬度)

J I S K 5 4 0 0 に準じて評価を行った。

(耐溶剤性)

試験片をイソプロピルアルコールに室温で 30 分間浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○ 塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

× 塗膜にフクレや剥離のあるもの

(耐酸性)

試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬した。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

(耐熱性)

試験片にロジン系フラックスを塗布し260℃の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープによるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

(耐屈曲性)

JIS K5400に準じて行った。試験片を用いて、心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察した。

○・・・亀裂無し。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(耐折性)

JIS K5016に準じて行った。折り曲げ面の曲率半径は0.38mmとし、クラックが入るまでの折り曲げ回数を測定した。

○・・・1000回以上

×・・・1回

表 1

実 施 例

比 較 例

| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| 合成例 4 で得たオリゴマー (A-1) | 69 | | | | |
| 合成例 5 で得たオリゴマー (A-2) | | 69 | | | |
| 合成例 6 で得たオリゴマー (A-3) | | | 69 | | |
| KAYARAD ZBR * 1 | | | | 69 | |
| KAYARAD PCR * 2 | | | | | 69 |
| KAYARAD DPHA * 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| イルガキュアー 907 * 4 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| KAYACURE DETX-S * 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| KAYACURE BMS * 6 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| EXA-4800 * 7 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| ジシアンジアミド (エポキシ硬化剤) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| シリカ (無機充填剤) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| フタロシアニングリーン (顔料) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| アエロジル # 200 * 8 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| モダフロー * 9 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| ----- | | | | | |
| 現像性 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 光感度 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 鉛筆硬度 | 5H | 5H | 5H | 4H | 7H |
| 耐屈曲性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐折性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐溶剤性 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 耐酸性 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |

注)

* 1) KAYARAD ZBR- (商品名) : 日本化薬 (株) 製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート 1004 (商品名) にアクリル酸を反応させたもの) と無水コハク酸を反応させたもので、カルビトールアセテート 24.5 重量% 及びソルベントナフサ 10.5 重量% 含有し、固形分の酸価は、100 mg KOH/g である。

* 2) KAYARAD PCR- (商品名) ; 日本化薬 (株) 製、フェノールノボラック型エポキシアクリレート (日本化薬 (株) 製、EPPN-201 (商品名) にアクリル酸を反応させたもの) と無水コハク酸を反応させたもので、カルビトールアセテート 24.5 重量% 及びソルベントナフサ 10.5 重量% 含有し、固形分の酸価は、100 mg KOH/g である。

* 3) KAYARAD DPHA (商品名) : 日本化薬 (株) 製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレートの混合物

* 4) イルガキュアー 907 (商品名) : チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパノン

* 5) KAYACURE DETX-S (商品名) : 日本化薬 (株) 製、光重合開始剤、2, 4-ジエチルチオキサントン

* 6) KAYACURE BMS (商品名) : 日本化薬 (株) 製、光重合開始剤、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルサルファイド

* 7) EXA-4800 (商品名) : 大日本インキ工業 (株) 製、ビスフェノールS型エポキシ樹脂

* 8) アエロジル # 200 (商品名) : 日本アエロジル (株) 製、無水シリカ

* 9) モダフロー (商品名) : モンサント (株) 製、レベリング剤

表1の評価結果から明らかなように、本発明のレジストインキ組成物及びその硬化物は、現像性、感光性に優れ、その硬化物は、耐屈曲性、耐折性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等に優れていることは明らかである。

実施例 4～6 及び比較例 3

表 2 に示す材料を配合した感光性樹脂組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板（イミドフィルムに銅箔を積層したもの）に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて500mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤または1wt%Na₂CO₃水溶液で現像を行い、さらに150℃で50分熱硬化して試験基板を作成した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可とう性、耐熱劣化性、及び無電解金めっき耐性の特性評価を行った。

表 2
配合量（重量部）

| | 実施例 | | | 比較例 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|
| | 4 | 5 | 6 | 3 |
| A-4 | 160 | 160 | 83 | |
| D-1 | | | 78 | 154 |
| DPCA-60*1 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| DETX-S*2 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Irg907*3 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| γ-ブチロラクトン | 40 | 40 | 40 | 40 |
| YX-4000*4 | | 40 | 40 | 40 |
| 現像性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| はんだ耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 可とう性 | ○ | ○ | ○ | × |
| 耐熱劣化性 | ○ | ○ | ○ | × |
| 無電解金めっき耐性 | ○ | ○ | ○ | ○ |

注)

*1 : DPCA-60 ; 日本化薬（株）製、KAYARAD DPCA-60

(ジペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のポリアクリレート)

* 2 : DETX-S ; 日本化薬 (株) 製、KAYACURE DETX-S
(ジエチルチオキサントン)

* 3 : Irg 907 ; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製、イルガキ
ュア 907 (2-メチル-1 [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォ
リノプロパン-1-オン)

* 4 : YX-4000 ; 油化シェルエポキシ (株) 製、ビフェニル型エポキシ
樹脂

(現像性)

80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液で
のスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物なし。

×・・・目視により残留物有り。

(はんだ耐熱性)

試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間
浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離した時の硬化膜の状態を判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離有り。

(可とう性)

試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂なし。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(耐熱劣化性)

試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で

判断した。

○ 亀裂なし。

△ やや亀裂有り。

× 折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

(無電解金めっき耐性)

以下のように試験基板に金めっきを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判断した。

○ 異常なし。

△ 若干剥離有り。

× 剥離なし。

無電解金めっき方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20vol%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチングを行い、次いで流水中に3分間浸漬し水洗した。10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3vol%水溶液、pH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルめっきを行った。10vol%硫酸水溶液に室温中で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃金めっき液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6）に10分間浸漬して無電解金めっきを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金めっきした試験基板を得た。

以上のような結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物は良好なアルカリ現像性を示し、又はんだ耐熱性、可とう性、耐熱劣化性及び無電解金めっき耐性に優れた硬化膜を与える。

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、作業性が良好で可撓性及びはんだ耐熱性に優れ、FPC用エッチングレジストやカバーレイ用の感光性フィルムに好適である。

請求の範囲

1. 1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂(a)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1個ずつ有するモノカルボン酸(b)とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物(c)とジアミン化合物(d)と1分子中に酸無水物基を少なくとも2個有する多塩基酸無水物(e)とを反応させることにより得られるオリゴマー(A)を含有する樹脂組成物。
2. (d)成分又は(e)成分、或いは両方の成分の分子中に硫黄原子を含有する化合物からな請求の範囲第1項に記載のオリゴマー(A)を含有する樹脂組成物。
3. ジアミン化合物(d)と1分子中に酸無水物基を2つ有する化合物(e)とを反応させ、末端酸無水物ポリアミドプレポリマー(h)を合成し、その後、ポリ不飽和ポリオール化合物(c)を反応させることにより得られるオリゴマー(A)を含有する請求の範囲第1項又は第2項に記載の樹脂組成物。
4. 1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1個ずつ有するモノカルボン酸(E-b)と多塩基酸無水物(g)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(E)を含有する請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
5. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のオリゴマー(A)、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)を含有する樹脂組成物。
6. 熱硬化成分(D)を含有する請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
7. オリゴマー(A)の酸価が10～300mg KOH/gである請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
8. 支持体フィルム上に請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム。
9. プリント配線基板のレジスト用である請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
10. 請求の範囲第1項～第7項又は9項のいずれか1項に記載の樹脂組成物

又は請求の範囲第 8 項に記載の感光性フィルムの硬化物。

11. 請求の範囲第 10 項に記載の硬化物の層を有する物品。
12. プリント配線板である特許請求の範囲第 11 項に記載の物品。
13. 1 分子中に 2 つのエポキシ基を有し、かつその分子量が 170～542 の範囲にあるエポキシ樹脂 (a)、炭素数 3～5 の不飽和脂肪族モノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるポリ不飽和ポリオール化合物 (c) と分子量 60～563 の範囲にあるジアミン化合物 (d)、炭素数 6～10 の芳香族テトラカルボン酸無水物又は隣接位置に 2 個のカルボキシル基を有するフェニル基 2 個が直接若しくは分子量 14～144 の範囲にある架橋基を介して結合したテトラカルボン酸無水物 (e) とを反応させて得られるオリゴマー (A) を 15～100 重量%、希釈剤 0～85 重量% 及びその他添加剤 0～10 重量% 含有する樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/027, C08G59/16, C08G81/00, H05K3/06, H05K3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/027, C08G59/16, C08G81/00, H05K3/06, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 11-288087, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 10-330481, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 8-134390, A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 28 May, 1996 (28.05.96) (Family: none) | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2001 (03.04.01)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/027, C08G59/16, C08G81/00, H05K3/06,
H05K3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/027, C08G59/16, C08G81/00, H05K3/06,
H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P, 11-288087, A (日立化成工業株式会社)、19. 10月. 1999 (19. 10. 99)、(ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P, 10-330481, A (日立化成工業株式会社)、15. 12月. 1998 (15. 12. 98)、(ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P, 8-134390, A (日本化薬株式会社)、28. 5月. 1996 (28. 05. 96)、(ファミリーなし) | 1-13 |

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 01

国際調査報告の発送日

17.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273